

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Abstract (Basic): WO 9745502 A

A member comprises a substrate and on top a surface layer containing photocatalytic oxide, silicone resin or silica and water-repellent fluoro-resin, with the latter three being microscopically dispersed and exposed at the outermost part of the surface layer. Also claimed are the following: (i) a composition for the surface layer comprising (a) a silicone resin or silica film precursor for forming a coating; (b) a photocatalytic oxide dispersed in the above precursor; and (c) water-repellent fluoro-resin dispersed in the precursor too; (ii) a silicone resin film precursor which is a hydrolysable silane of formula: R_pSiX_{4-p} (I'); $R = H$ and 1 or 2 organic groups; $X =$ alkoxy or halo; $p = 1$ or 2 ; (iii) process for producing the anti-fouling member of the first embodiment by applying the precursor to the substrate for reaction then dispersing the water-repellent fluoro-resin on the outermost surface with exposure; or by applying the specified compositions, curing to give a coating before dispersing the fluoro-resin on top; (iv) a similar member containing a substrate and a surface layer on top which is covered on its outermost surface a hydrophobic resin and a photocatalytic oxide, dispersed microscopically and exposed, with the photocatalytic oxide providing (self-)hydrophilisation in its vicinity after photoexcitation; (v)

process for making anti-fouling member of the second embodiment by dispersing the photocatalytic oxide on the hydrophobic resin layer after coating onto the substrate; or by dispersing an inorganic oxide and photocatalytic oxide in a similar fashion; or by applying the hydrophobic resin precursor composition to the substrate surface to give a hydrophobic resin layer after hydrophobisation with a hydrophobing agent on the surface of the photocatalytic oxide or/and inorganic oxide these additives are removed later; or by applying a layer of the photocatalytic oxide or/and inorganic oxide to the substrate first then partially covering with the hydrophobic resin precursor, particularly in a specified pattern so that holes exist for application of more inorganic oxide and photocatalytic oxide; or by applying the photocatalytic oxide or/and inorganic oxide first then partially covering with a composition containing photodecomposable or a specific solvent-soluble hydrophobic material and hydrophobic resin; and (vi) another member with hydrophobic parts and hydrophilic parts induced by the photocatalytic oxide, microscopically dispersed and exposed on its surface.

USE - The anti-fouling members have widespread use as coating for biopolymers such as anti-thrombosis materials and anti-protein and lipid adhesion materials, contact lenses or ureter catheter, dermal devices, artificial kidney, blood back, urine-collection back, pulmonary drainage and other connecting tubes, materials for ship bottom, outer walls, bathroom, bathtub, aquarium or water tank, water-circulation installations (especially water-circulating and contact parts), coating for ease of removal of free coal and smoke particulates in the atmosphere, house exterior materials, solar cell cover, cover for solar hot-water collection devices, gates, tunnel inner walls, sound-proofing wall, sound-shielding wall, guard fence, road structures, blinds, glass, wheels, baskets, materials exposed to water-drop accumulation, glass for buildings, vehicles, wind-shields, car mirrors, road mirrors, helmet shields, goggles, incubation showcase, fins for heat-exchangers, washing-up counter, kitchen worktops, house-roofing materials including gutters, antennae, wire covers, surface of silver, copper, zinc and platinum metals.

ADVANTAGE - Since photocatalytic oxide is incorporated,

self-hydrophilisation can be induced and the presence of a hydrophobic portion in the surface layer, a self-cleaning action is provided. So the adhered dirt can be removed effectively.

Dwg. 1/6

(19) 日本国特許庁 (J P)

再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 9 7 / 4 5 5 0 2

発行日 平成11年(1999) 6 月 8 日

(43) 国際公開日 平成 9 年(1997)12月 4 日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 K 3/00

3/18

C 0 9 D 1/00

5/14

5/16

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 45 頁) 最終頁に続く

出願番号	特願平9-542043	(71) 出願人	東陶機器株式会社
(21) 国際出願番号	P C T / J P 9 7 / 0 1 8 7 2		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(22) 国際出願日	平成 9 年(1997) 6 月 2 日	(72) 発明者	渡部 俊也
(31) 優先権主張番号	特願平8-175386		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(32) 優先日	平 8 (1996) 5 月31日	(72) 発明者	早川 信
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-287225	(72) 発明者	町田 光義
(32) 優先日	平 8 (1996) 9 月24日		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 防汚性部材および防汚性コーティング組成物

(57) 【要約】

防汚性表面を有する部材であり、その表面は、微視的に分散しかつ露出して存在する、疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とを併せ持つ。第一の態様は、基材と、該基材上に設けられた、光触媒性酸化物和、シリコーン樹脂またはシリカと、撥水性フッ素樹脂とを含有してなる表面層とを有してなる部材であって、前記シリコーンまたはシリカと撥水性フッ素樹脂とが該表面層の最表面に微視的に分散しかつ露出してなる部材であり、第二の態様は、基材と該基材上に設けられた、疎水性樹脂と光触媒性酸化物和を含んでなる表面層とを有する部材であって、該表面層の最表面に前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物が微視的に分散しかつ露出して存在してなり、かつ前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたその光触媒作用により、該光触媒性酸化物自らが親水化しまたは該光触媒性酸化物の近傍に存在する光触媒性酸化物を親水化するものである部材である。

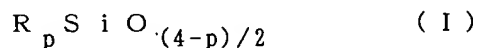
【特許請求の範囲】

1. 基材と、該基材上に設けられた、光触媒性酸化物と、シリコーン樹脂またはシリカと、撥水性フッ素樹脂とを含有してなる表面層とを有してなる部材であって、前記シリコーンまたはシリカと撥水性フッ素樹脂とが該表面層の最表面に微視的に分散しかつ露出して存在してなる、部材。

2. 前記光触媒性酸化物が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、およびチタン酸ストロンチウムからなる群から選択されるものである、請求項1記載の部材。

3. 前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたその光触媒作用により、該部材の最表面に存在するシリコーン樹脂またはシリカを親水化するものである、請求項1または2に記載の部材。

4. 前記シリコーン樹脂が、下記の平均組成式(I)で表されるものである、請求項1または2に記載の部材：



(式中、

Rは、水素原子および有機基の一種または二種以上の基からなる群から選択される基であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

pは $0 < p < 2$ を満足する数である)。

5. 前記有機基がアルキルまたはアリール基である、請求項4に記載の部材。

6. 前記シリカが無定型シリカである、請求項1～5のいずれか一項に記載の部材。

7. 疎水性樹脂に由来する疎水性部分と、シリコーン樹脂またはシリカに由来する親水性部分とが最表面に微視的に分散しかつ露出して存在していることで、親水性物質および疎水性物質のいずれも部材表面に付着することができず、よってその表面が清浄に保たれる、請求項1～6のいずれか一項に記載の部材。

8. 前記表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 100\text{ nm}^2$ あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する、請求項1～7のいずれか一項に記載の部材。

9. 生体高分子が付着しにくい性質を有する、請求項8に記載の部材。

10. 抗血栓性材料、抗蛋白質付着性材料、脂質付着防止性材料として用いられる、請求項9に記載の部材。

11. コンタクトレンズ、または導尿カテーテル、経皮デバイス、人工臓器、血液バック、採尿バック、肺ドレナージ、もしくはそれらの接続チューブである、請求項10に記載の部材。

12. 前記表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 1\text{ }\mu\text{ m}^2$ あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する、請求項1～7のいずれか一項に記載の部材。

13. 生物が付着しにくい性質を有する、請求項10に記載の部材。

14. 船底材料、外壁材料、浴室材料、浴槽材料、観賞用水槽材料、循環水利用施設において循環水と接触する部分の表面材料として用いられる、請求項13に記載の部材。

15. 前記表面層の最表面において、 1 mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する、請求項1～7のいずれか一項に記載の部材。

16. 大気中の浮遊煤煙に由来する汚れが付着しにくい、または一旦付着した前記汚れが容易に除去される性質を有する、請求項15に記載の部材。

17. 屋外用建材、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱装置用カバー、高欄、トンネル内壁、防音壁、遮音壁、ガードフェンス、道路構造物、ブラインド、硝子、ホイール、乗物の筐体部として用いられる、請求項16に記載の部材。

18. その表面に付着した水滴を成長させない性質を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の部材。

19. 建造物用窓ガラス、乗物窓ガラス、乗物風防ガラス、車両用ミラー、道路鏡、洗面鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、または保温ショーケースとして用いられる、請求項18に記載の部材。

20. その表面に水滴または氷雪が付着しにくいまたは一旦付着しても容易にその水滴が脱離する、請求項1～7のいずれか一項に記載の部材。

21. 熱交換器用のフィン、硝子、浴槽、洗面カウンター、キッチンカウンター、屋根材、屋根樋、アンテナ、または送電線として用いられる、請求項20に記載の部材。

22. 前記表面層が、Ag、Cu、もしくはZnまたは白金族金属をさらに含んでなる、請求項1～16に記載の部材。

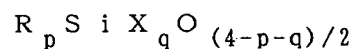
23. 基材上に適用して、該基材上に防汚活性を有する表面層を形成するための組成物であって、

(a) シリコーン樹脂皮膜を形成可能なシリコーン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜を形成可能なシリカ皮膜前駆体と、

(b) 前記(a)の皮膜前駆体中に分散された光触媒性酸化物と、そして

(c) 前記(a)の皮膜前駆体中に分散された撥水性フッ素樹脂とを含んでなる、組成物。

24. 前記シリコーン樹脂皮膜前駆体が、平均組成式

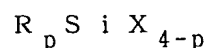


(式中、Rは、前記式(I)で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

pは $0 < p < 2$ を、qは $0 < q < 4$ をそれぞれ満足する数である)で表されるシロキサンである、請求項23に記載の組成物。

25. 前記シリコーン樹脂皮膜前駆体が、一般式



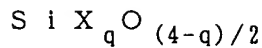
(式中、Rは、前記式(I)で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

pは1または2である)で表される加水分解性シラン誘導体である、請求項18

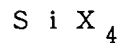
に記載の組成物。

26. 前記シリカ皮膜前駆体が、平均組成式



(式中、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、qは $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシリケートである、請求項23に記載の組成物。

27. 前記シリカ皮膜前駆体が、一般式



(式中、Rは、前記式(I)で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子である)で表される四官能加水分解性シラン誘導体である、請求項23に記載の組成物。

28. 前記光触媒性酸化物が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、およびチタニウムからなる群から選択されるものである、請求項23

～27のいずれか一項に記載の組成物。

29. 請求項1～22に記載の部材の製造法であって、

基材上に、請求項23～28のいずれか一項に記載の組成物を適用し、

前記シリコーン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜前駆体をシリコーン皮膜またはシリカ皮膜とする反応に付し、よって前記シリコーンまたはシリカと前記撥水性フッ素樹脂とが該表面層の最表面に微視的に分散しかつ露出して存在してなる防汚性皮膜を基材上に形成することを含んでなる、方法。

30. 所望の表面に防汚性を付与する方法であって、

防汚性を付与したい表面に請求項22～28のいずれか一項に記載の組成物を適用し、

前記シリコーン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜前駆体を硬化させ、よって前記シリコーンまたはシリカと前記撥水性フッ素樹脂とが該表面層の最表面に微視的に分散しかつ露出して存在してなる防汚性皮膜を基材上に形成することを含んでなる、方法。

31. 請求項29または30に記載の方法によって製造された、防汚性部材

32. 基材と、該基材上に設けられた、疎水性樹脂と光触媒性酸化物とを含んでなる表面層とを有する部材であって、

該表面層の最表面に前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物が微視的に分散しかつ露出して存在してなり、かつ前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたその光触媒作用により、該光触媒性酸化物自らが親水化しまたは該光触媒性酸化物の近傍に存在する光触媒性酸化物を親水化するものである、部材。

33. 前記表面層が無機酸化物をさらに含んでなり、かつ該無機酸化物が、該表面層の最表面に、前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物とともに、微視的に分散しかつ露出して存在してなり、前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたその光触媒作用により、前記無機酸化物を親水化するものである、請求項32に記載の部材。

34. 前記表面層が、前記疎水性樹脂からなる層であって、該層中に前記光触媒性酸化物が分散されてなり、かつ該表面層の最表面に前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物とが微視的に分散しかつ露出して存在してなるものである、請求項32に記載の部材。

35. 前記表面層が無機酸化物をさらに含んでなり、かつ該無機酸化物が、該表面層の最表面に、前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物とともに、微視的に分散しかつ露出して存在してなり、前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたその光触媒作用により、前記無機酸化物を親水化するものである、請求項32に記載の部材。

36. 前記表面層が、前記光触媒性酸化物からなる層と、該層上に部分的に積層された疎水性樹脂からなる層とからなり、かつ該疎水性樹脂層が前記光触媒性酸化物とからなる層に部分的に積層された結果、該表面層の最表面に前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物とが微視的に分散しかつ露出して存在してなるものとされた、請求項31に記載の部材。

37. 前記光触媒性酸化物からなる層が無機酸化物をさらに含んでなり、かつ該無機酸化物が、該表面層の最表面に、前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物

とともに、微視的に分散しかつ露出して存在してなり、前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたその光触媒作用により、前記無機酸化物を親水化するものである、請求項 32 に記載の部材。

38. 前記光触媒性酸化物が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、およびチタニストロンチウムからなる群から選択されるものである、請求項 32 ～ 37 のいずれか一項に記載の部材。

39. 前記無機酸化物が、シリカ、アルミナ、水ガラス、シリケート、アルミノシリケート、ジルコニア、セリア、酸化スズ、カルシア、マグネシア、および無定型チタニアからなる群から選択される、請求項 27 ～ 33 のいずれか一項に記載の部材。

40. 前記疎水性樹脂が、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、PET、およびアクリルシリコンからなる群から選択されるものである、請求項 27 ～ 34 のいずれか一項に記載の部材。

41. 疎水性樹脂に由来する疎水性部分と、前記光触媒性酸化物または前記無機酸化物に由来する親水性部分とが最表面に微視的に分散しかつ露出して存在していることで、親水性物質および疎水性物質のいずれも部材表面に付着することができず、よってその表面が清浄に保たれる、請求項 27 ～ 35 のいずれか一項に記載の部材。

42. 前記表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 100\text{ nm}^2$ あたり前記疎水性樹脂に由来する疎水性部分と、前記光触媒性酸化物または前記無機酸化物に由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する、請求項 27 ～ 36 のいずれか一項に記載の部材。

43. 生体高分子が付着しにくい性質を有する、請求項 42 に記載の部材。

44. 抗血栓性材料、抗蛋白質付着性材料、脂質付着防止性材料として用いられる、請求項 43 に記載の部材。

45. コンタクトレンズ、または導尿カテーテル、経皮デバイス、人工臓器

、血液バック、採尿バック、肺ドレナージ、もしくはそれらの接続チューブである、請求項 4 4 に記載の部材。

4 6 . 前記表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 1\text{ }\mu\text{ m}^2$ あたり前記撥水性樹脂に由来する疎水性部分と、前記光触媒性酸化物または前記無機酸化物に由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する、請求項 3 2 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の部材。

4 7 . 船底材料、外壁材料、浴室材料、浴槽材料、観賞用水槽材料、循環水利用施設において循環水と接触する部分の表面材料として用いられる、請求項 4 6 に記載の部材。

4 8 . 前記表面層の最表面において、 1 mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する、請求項 3 2 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の部材。

4 9 . 大気中の浮遊煤煙に由来する汚れが付着しにくい、または一旦付着した前記汚れが容易に除去される性質を有する、請求項 4 3 に記載の部材。

5 0 . 屋外用建材、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱装置用カバー、高欄、トンネル内壁、防音壁、遮音壁、ガードフェンス、道路構造物、ブラインド、硝子、ホイール、乗物の筐体部として用いられる、請求項 4 9 に記載の部材。

5 1 . その表面に付着した水滴を成長させない性質を有する、請求項 3 2 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の部材。

5 2 . ガラス、鏡、レンズ、プリズム等の曇りの防止や視界の確保に応用する。より具体的には、建造物用窓ガラス、乗物窓ガラス、乗物風防ガラス、車両用ミラー、道路鏡、洗面鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、または保温ショーケース、熱交換器用のフィン、硝子、浴槽、洗面カウンター、キッチンカウンター、屋根材、屋根樋、アンテナまたは、送電線として用いられる、請求項 1 8 に記載の部材。

5 3 . その表面に水滴または冰雪が付着しにくいまたは一旦付着しても容易にその水滴が脱離する、請求項 3 2 ~ 4 1 のいずれか一項に記載の部材。

5.4. ガラス、鏡、レンズ、プリズム等の曇りの防止や視界の確保に応用する。より具体的には、建造物用窓ガラス、乗物窓ガラス、乗物風防ガラス、車両用ミラー、道路鏡、洗面鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド

ゴーグル、または保温ショーケース、熱交換器用のフィン、硝子、浴槽、洗面カウンター、キッチンカウンター、屋根材、屋根樋、アンテナまたは、送電線として用いられる、請求項5.3に記載の部材。

5.5. 前記表面層が、Ag、Cu、もしくはZnまたは白金族金属をさらに含んでなる、請求項3.2～5.4に記載の部材。

5.6. 請求項3.4に記載の部材の製造法であって、
前記光触媒性酸化物を分散して含んでなる前記疎水性樹脂からなる層で基材を被覆することを含んでなる、方法。

5.7. 前記前記疎水性樹脂からなる層で基材を被覆した後、形成された層の表面を除く工程をさらに含んでなる、請求項5.6に記載の方法。

5.8. 請求項3.5に記載の部材の製造法であって、
前記無機酸化物と前記光触媒性酸化物とを分散して含んでなる前記疎水性樹脂からなる層で基材を被覆することを含んでなる、方法。

5.9. 前記前記疎水性樹脂からなる層で基材を被覆した後、形成された層の表面を除く工程をさらに含んでなる、請求項5.8に記載の方法。

6.0. 請求項3.4に記載の部材の製造法であって、
前記前記光触媒性酸化物の表面を疎水化剤によって疎水化し、
基材表面に、疎水性樹脂層を形成可能な疎水性樹脂前駆体組成物を適用し、
前記組成物を疎水性樹脂層とする前に、前記疎水剤で表面を疎水化した光触媒性酸化物を塗布し、
前記疎水化剤を前記光触媒性酸化物の表面から除去し、そして
前記前駆体組成物を疎水性樹脂層とする反応に付すこと、
を含んでなる、方法。

6 1. 請求項 3 5 に記載の部材の製造法であって、
前記無機酸化物および／または前記光触媒性酸化物の表面を疎水化剤で疎水化し、
基材表面に、疎水性樹脂層を形成可能な疎水性樹脂前駆体組成物を適用し、
前記組成物を疎水性樹脂層とする前に、前記疎水化剤で疎水化した光触媒性酸化物を塗布し、
前記疎水化剤を前記光触媒性酸化物および／または前記光触媒性酸化物の表面から除去し、そして
前記前駆体組成物を疎水性樹脂層とする反応に付すこと
を含んでなる、方法。

6 2. 請求項 3 6 に記載の部材の製造法であって、
基材表面に、前記光触媒性酸化物からなる層を形成し、
その上に疎水性樹脂層を形成可能な疎水性樹脂前駆体組成物を部分的に適用して被覆層を形成し、
前記被覆層を疎水性樹脂層とする反応に付すこと
を含んでなる、方法。

6 3. 前記前駆体組成物が特定のパターンを有する孔開きスリットを介して部分的に前記無機酸化物を兼ねる前記光触媒性酸化物からなる層上に形成される

請求項 5 3 に記載の方法。

6 4. 請求項 3 7 に記載の部材の製造法であって、
基材表面に、前記無機酸化物と前記光触媒性酸化物とからなる層を形成し、
その上に疎水性樹脂層を形成可能な疎水性樹脂前駆体組成物を部分的に適用して被覆層を形成し、
前記被覆層を疎水性樹脂層とする反応に付すこと
を含んでなる、方法。

6 5. 前記組成物が特定のパターンを有する孔開きスリットを介して部分的に前記無機酸化物を兼ねる前記光触媒性酸化物からなる層上に形成される、請求

項 6 4 に記載の方法。

6 6 . 請求項 3 6 に記載の部材の製造法であって、

基材表面に、前記光触媒性酸化物からなる層を形成し、

その上を光分解性の疎水性物質と疎水性樹脂とを含んでなる組成物を適用して被覆層を形成し、

光照射により前記光分解性の疎水性物質を分解除去し、そして

前記被覆層を疎水性樹脂層とする反応に付すこと

を含んでなる、方法。

6 7 . 請求項 3 7 に記載の部材の製造法であって、

基材表面に、前記無機酸化物と前記光触媒性酸化物とからなる層を形成し、

その上を光分解性の疎水性物質と疎水性樹脂とを含んでなる組成物を適用して被覆層を形成し、

光照射により前記光分解性の疎水性物質を分解除去して前記被覆層を疎水性樹脂層とすること

を含んでなる、方法。

6 8 . 請求項 3 6 に記載の部材の製造法であって、

基材表面に、前記光触媒性酸化物からなる層を形成し、

さらにその上を特定溶剤に対して溶解性を有する疎水性物質と疎水性樹脂とを含んでなる組成物を適用して被覆層を形成し、

前記皮膜層の表面に前記特定溶剤を接触させ、疎水性物質を除去して前記被覆層を疎水性樹脂層とすること

を含んでなる、方法。

6 9 . 請求項 3 7 に記載の部材の製造法であって、

基材表面に、前記無機酸化物と前記光触媒性酸化物とからなる層を形成し、

さらにその上を特定溶剤に対して溶解性を有する疎水性物質と疎水性樹脂とを含んでなる組成物を適用して被覆層を形成し、

前記皮膜層の表面に前記特定溶剤を接触させ、疎水性物質を除去して前記被覆層を疎水性樹脂層とすること

を含んでなる、方法。

70. その表面に微視的に分散しかつ露出して存在する、疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とを有してなる、部材。

【発明の詳細な説明】

防汚性部材および防汚性コーティング組成物

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、物質が付着しにくい表面を有する部材、より具体的には堆積物、汚染物などのいわゆる汚れが付着しにくい防汚性表面を有する部材、およびそのような表面を有する部材の製造のための組成物に関する。また、本発明は、所望の部材の表面に、物質が付着しにくい性質を付与する方法、より具体的には堆積物、汚染物などの汚れが付着しにくい性質を付与する方法に関する。

背景技術

建築および塗料の分野においては、環境汚染に伴い、建築外装材料や屋外構造物の表面の汚れが問題となっている。

大気中に浮遊する煤塵や粒子は、晴天時に建物の屋根や外装に堆積する。堆積物は降雨に伴い雨水により流され、建物の外装を流下する。更に、空中に浮遊する煤塵は雨に捕捉され、煤塵を捕捉した雨は、建物の外装や屋外構造物の表面を流下する。その結果、表面には、雨水の筋道に沿って汚染物質が付着する。そして、このような表面が乾燥すると表面には縞状の汚れが現れる。

建築外装材料や塗膜の汚れは、カーボンブラックのような燃焼生成物や、都市煤塵や粘土粒子のような無機質物質の汚染物質からなる。このような汚染物質の多様性が防汚対策を複雑にしているものと考えられている（橘高義典著“外壁仕上材料の汚染の促進試験方法”、日本建築学会構造系論文報告集、第404号、1989年10月、p. 15-24）。

従来は、上記建築外装などの汚れを防止するためにはポリテトラフル

オロエチレン（PTFE）のような撥水性の塗料が好ましいと考えられていた。しかしながら、最近では、疎水性成分を多く含む都市煤塵に対しては、塗膜の表面を出来るだけ親水性にするのがよいと考えられている（高分子、44巻、1995年5月号、p. 307）。そこで、親水性のグラフトポリマーで建物を塗装することが提案されている（新聞“化学工業日報”、1995年1月30日）。

報告によれば、この塗膜は水との接触角に換算して $30 \sim 40^\circ$ の親水性を呈する。

しかしながら、粘土鉱物で代表される無機質塵埃の水との接触角は 20° から 50° であり、水との接触角が $30 \sim 40^\circ$ のグラフトポリマーに対して親和性を有し、その表面に付着しやすいので、このグラフトポリマーの塗膜は無機質塵埃による汚れを防止することができないと考えられる。

上記のような部材表面を撥水性にするまたは親水性にすることにより表面を清浄な状態に保つ提案は存在するものの、その活性は依然として改良の余地を残すものであったといえる。

[発明の概要]

本発明者らは、今般、疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とを併せ持つ表面が、極めて良好な防汚性を示すとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

よって、本発明は、物質が付着しにくい表面を有する部材の提供をその目的としている。

また、本発明は、堆積物、汚染物などのいわゆる汚れが付着しにくい防汚性表面を有する部材の提供をその目的としている。

本発明による部材は、その表面に微視的に分散しかつ露出して存在する、疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とを有してなるものである。

そして、本発明の第一の態様によれば、基材と、該基材上に設けられた、光触媒性酸化物と、シリコン樹脂またはシリカと、撥水性フッ素樹脂とを含有してなる表面層とを有してなる部材であって、前記シリコンまたはシリカと撥水性フッ素樹脂とが該表面層の最表面に微視的に分散しかつ露出して存在してなる部材が提供される。

また、本発明の第二の態様によれば、基材と、該基材上に設けられた、疎水性樹脂と光触媒性酸化物とを含んでなる表面層とを有する部材であって、

該表面層の最表面に前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物が微視的に分散しかつ露出して存在してなり、かつ前記光触媒性酸化物が、光励起に応じて生じたそ

の光触媒作用により、該光触媒性酸化物自らが親水化しまたは該光触媒性酸化物の近傍に存在する光触媒性酸化物を親水化するものである、部材が提供される。

本発明による第一および第二のいずれの態様にあっても、疎水性樹脂に由来する疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とが微視的に分散されて、その最表面に存在する。そして、このような疎水性部分と親水性部分とが隣接して存在する結果、親水性部分になじみやすい親水性の付着物は隣接する撥水性部分になじまず、一方疎水性部分になじみやすい疎水性の付着物は隣接する親水性部分になじまない。そのため、親水性付着物も、疎水性付着物も部材表面に付着できず、また付着してもその付着は不安定であり、容易にその付着物は脱離し、部材表面は清浄な状態に維持され则认为られる。但し、上記説明はあくまで仮定であって、本発明はこのような機序にのみ限定されるものではない。

〔図面の簡単な説明〕

図 1 は、本発明の第一の態様による部材の構造を示す図である。本発明による部材 1 は、基材 2 とその上に形成された表面層 3 とからなり、表面層 3 は、シリコンまたはシリカ層 4 と、この層 4 中に分散された撥水性フッ素樹脂 5 と光触媒性酸化物 6 とを含んでなり、このシリコンまたはシリカ層 4 の最表面に撥水性フッ素樹脂 5 の一部が露出してなる。

図 2 は、実施例 3 における被験試料の設置方法を示す図である。本発明による部材 1 を、太陽 10 より日光の照射を受けうる様、家屋 11 の壁面に設置した状態を示す図である。

図 3 は、本発明の第二の態様による部材の構造を示す図である。本発明による部材 21 は、基材 22 上に表面層 23 が形成されてなり、表面層 23 は、疎水性樹脂層 24 と、この層 24 中に分散された光触媒性酸化物 25 とを含んでなり、の光触媒性酸化物 25 は、層 24 の最表面に露出して存在してなる。

図 4 は、図 3 に示される態様において、表面層 23 が無機酸化物 26 をさらに含んでなる態様を示す図である。

図 5 は、本発明の第二の態様の好ましい第二の具体例を示す図である。本発明による部材 21 は、光触媒性酸化物からなる層 24 と、その上に形成された疎水

性樹脂からなる層 2 8 とから構成される。ここで、疎水性樹脂からなる層 2 8 は、層 2 4 上に部分的に積層されてなる。その結果、表面層 2 3 の最表面には疎水性樹脂と光触媒性酸化物とが微視的に分散しかつ露出して存在することとなる。

図 6 は、図 5 に示される態様において、光触媒性酸化物からなる層 2 4 が、無機酸化物 2 9 をさらに含んでなる態様を示す図である。

[発明の具体的説明]

定義

本発明において、「防汚性」および「防汚活性」とは、ある表面が物質の付着に関して不活性である、すなわちある表面に種々の物質が付着しにくいこと、さらには一旦付着した物質が容易に除去されうる性質のいずれをも含んだ意味に用いることとする。

また、本発明において、疎水性部分と、親水性部分とが表面に「微視的に分散して」存在するとは、約 0.1 mm^2 以下の単位面積あたり、均質に疎水性部分と親水性部分とが存在してなることを意味する。

さらに、本発明において、光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質を意味する。また、光触媒性酸化物としては、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化第二鉄、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等の酸化物が挙げられる。

第一の態様による防汚性部材

本発明の第一の態様による部材は、基材と、この基材上に設けられた、光触媒性酸化物と、シリコーン樹脂またはシリカと、撥水性フッ素樹脂とを含有してなる表面層とからなる。そしてさらに、この表面層の最表面には、シリコーンまたはシリカと撥水性フッ素樹脂とが微視的に分散しかつ露出して存在してなる。

この態様において、撥水性フッ素樹脂が最表面に露出して存在してなることから、まず、この部材の最表面には疎水性部分が形成される。

一方、この最表面には、シリコーンまたはシリカが露出してなる。本発明にあつては、このシリコーンおよびシリカには、この部材の表面に光が照射されると、表面層中に存在する光触媒性酸化物の作用によってさらに親水性が付与され、かつこの親水性は光照射が続けられる限り持続する。さらに、一旦光照射を止めても、再び光照射を再開することで親水性が再度付与される。親水化の作用機序は定かではないが、例えばシリコーンの場合、シリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基が少なくとも部分的に水酸基に置換されて親水性を呈するようになる。

るものと考えられる。このような親水化によって、本発明による部材の最表面には、親水性部分が形成されることとなる。

上記したように、疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とをその最表面に併せ持つ結果、本発明による部材表面には、親水性の付着物および疎水性の付着物いずれもが付着できず、また付着してもその付着は不安定であり、容易にその付着物は脱離し、部材表面は清浄な状態に維持される。

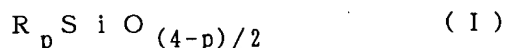
本態様の好ましい具体例を図 1 に示す。図 1 において、部材 1 は、基材 2 とその上に形成された表面層 3 とからなり、表面層 3 は、シリコーンまたはシリカ層 4 と、この層 4 中に分散された撥水性フッ素樹脂 5 と光触媒性酸化物 6 とを含んでなり、このシリコーンまたはシリカ層 4 の最表面に撥水性フッ素樹脂 5 の一部が露出してなる。この図 1 に示される態様において、シリコーンまたはシリカは層構造のもととして、また撥水性フッ素樹脂および光触媒性酸化物は、粒子形状のものとして提供される。

本態様において、光触媒性酸化物は上記のものを用いることができる。照射される光としては、光触媒性酸化物が、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウムの場合には、太陽光、室内照明、蛍光灯、水銀灯、白熱電灯、キセノンランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプ、B L B ランプによる光が好ましい。また、光触媒性酸化物が酸化錫の場合には、太陽光殺菌灯、B L B ランプ等による光が好ましい。さらに照射される光の照度は、部材の組成、その用途などを勘案して適宜決定されてよいが、基

材表面の親水性部分が高度に親水化されかつその状態が維持されるためには、励起光の照度は 0.001 mW/cm^2 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.01 mW/cm^2 以上であり、最も好ましくは 0.1 mW/cm^2 以上である。

本態様において、シリコーン樹脂とは、好ましくは下記の平均組成式 (I) で

表されるものである：



(式中、

R は、水素原子および有機基の一種または二種以上の基からなる群から選択される基であり、

X はアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

p は $0 < p < 2$ を満足する数である)。

ここで、R が表す有機基とは、アルキル (より好ましくは炭素数 1 ~ 18 の非置換アルキル、最も好ましくは炭素数 3 ~ 18 のアルキルである) またはアリール (好ましくは、フェニルである) を意味する。

シリコーン樹脂の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ t-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ t-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブロムシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリ t-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブロムシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリ t-ブトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブロムシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリ t-ブト

キシシラン、*n*-オクタトリメトキシシラン、*n*-オクタトリエトキシシラン、
n-オクタトリクロルシラン、*n*-オクタトリブロムシラン、*n*-オクタトリイ
ソプロボキシシラン、*n*-オクタトリ ϵ -ブトキシシラン、フェニルトリメトキシ
シラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニル
トリブロムシラン、フェニルトリイソプロボキシシラン、フェニル ϵ -ブトキシ
シラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシ
シラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニル
ジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、
フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチ
ルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリクロルシラ
ン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシ
シラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリ ϵ -ブトキシシラン、ト
リフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン
、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシ
シシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロボキシシラン、トリフルオロプロ
ピルトリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシ
ラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロ
ピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -
グリシドキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル
トリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラ
ン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロ
キシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシ
シラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 γ -メタア
クリロキシプロピルトリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシ
シラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルト
リメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピ
ルトリイソプロボキシシラン、 γ -アミノプロピルトリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -
メ

チルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリ t -ブトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランの加水分解、脱水縮重合物が挙げられる。

また、本態様において、シリカは無定形シリカが好ましい。

さらに、本態様において、疎水性フッ素樹脂としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテル-フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル-フルオロオレフィンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、クロロトリフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンウレタン架橋体、テトラフルオロエチレンエポキシ架橋体、テトラフルオロエチレンアクリル架橋体、テトラフルオロエチレンメラミン架橋体等フルオロ基を含有するポリマーをが好適に利用できる。本発明においてこの疎水性フッ素樹脂の疎水性の程度は、本発明の効果が発揮される範囲において適宜決定されてよいが、その程度は例えば水との接触角において80度以上の範囲のものが好ましく、より好ましくは120度のものである。また上記フッ素樹脂のうち、テトラフルオロエチレンが高い撥水性及びその維持性を有する点で好ましい。

さらに、基材は特に限定されず、例えば、金属、セラミックス、ガラス、プラスチック、木、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、それらの組合わせ、それらの積層体が好適に利用できる。基材は部材の用途を勘案して決定されてよい。

本態様による表面層中の疎水性フッ素樹脂の存在量は、表面層の組成および用

途などを勘案して適宜決定されてよいが、例えば表面層中において20～60重量%程度の量存在するのが好ましく、より好ましくは25～50重量%程度である。

また、表面層中の光触媒性酸化物の量も特に限定されないが、例えば表面層中において10～80重量%程度の量存在するのが好ましく、より好ましくは20～50重量%程度である。

本発明の好ましい態様によれば、表面層の膜厚は表面層の組成および用途などを勘案して適宜決定されてよいが、例えば表面層を透明としたい場合は、約0.4 μm 以下が好ましい。これによって光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となるからである。さらに、好ましくは約0.2 μm 以下であり、光の干渉による表面層の発色を有効に防止することができる。表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上するが、耐摩耗性の観点からは一定の厚さを有することが好ましいことは明らかである。

さらに、図1に示される態様のように、撥水性フッ素樹脂および光触媒性酸化物が粒子形状のものとして利用される場合、それらの粒子径は適宜決定されてよいが、撥水性フッ素樹脂は1次粒子径として10 nm～10 μm 程度の大きさが好ましく、より好ましくは100 nm～1 μm 程度であり、光触媒性酸化物は結晶子径として1 nm～100 nm程度の大きさが好ましく、より好ましくは5 nm～20 nm程度である。

本発明の第一の態様による部材には、大気中の浮遊煤煙のみならず、水滴、雪、さらには蛋白質などの生体高分子、生物、微生物などが付着しにくい。よって、本発明による部材は次のような用途に用いることができる。すなわち、建材、建

物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、板材、乗物の外装および塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバーおよび塗装、道路標識用反射板、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、道路用化粧版、信号機用光源カバー、屋外表示板、橋梁、ガードレールの外装および塗装、トンネル内装および塗装、トンネル内照明装置、硝子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニ

ールハウス、車両用照明灯のカバー、道路用鏡、車両用鏡、二輪車用計器カバーおよび計器盤、ガラスレンズ、プラスチックレンズ、ヘルメットシールド、家屋ならびに自動車および鉄道車両用窓ガラス、ショーケース、保温ショーケース、膜構造材、熱交換用フィン、種々場所のガラス表面、ブラインド、タイヤホイール、屋根材、アンテナ、送電線、住宅設備、便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器収納器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇、抗血栓性材料、抗蛋白質付着性材料、船底、および上記物品に貼付させるためのフィルムなどが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、疎水性部分と、親水性部分の存在の存在の程度は、その用途を勘案して適宜決定されてよい。

例えば、表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 100\text{ nm}^2$ あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する部材は、生体高分子が付着しにくい性質を有する。よって、このような部材は、抗血栓性材料、蛋白質付着性材料、脂質付着防止性材料等への応用が可能であり、より具体的にはコンタクトレンズ、導尿カテーテルや経皮デバイス、各種人口臓器、血液バッグ、採尿バック、肺ドレナージ、それらの接続チューブ等のディスプレイザブルな医療器具などとして用いられる。

また、表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 1\text{ }\mu\text{ m}^2$ あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部

分とが少なくとも一カ所づつ存在する部材は、生物が付着しにくい性質を有する。よって、このような部材は、船底材料、外壁材料、浴室材料、浴槽材料、観賞用水槽材料、循環水等を利用した施設（例えば、公園の人工滝）において循環水と接触する表面材料（例えば、意匠タイル）などとして用いられる。

さらに、表面層の最表面において、 0.1 mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する部材は、大気中の浮遊煤煙に由来する汚れが付着しにくい、または一旦付着した前記汚れが容易に除去される性質を有する。よ

って、屋外用建材、太陽電池カバー、太陽熱温水器の集熱装置用カバー、高欄、トンネル内壁、防音壁、遮音壁、ガードフェンス、道路用化粧板等の道路用構造物、ブラインド、硝子、ホイール、自動車等乗物の筐体部として用いられる。

本態様による部材は、それが防汚活性を有する限り、その表面層の水との接触角は基本的には限定されないが、一般には $10 \sim 120$ 度程度の範囲の見かけの水との接触角を有するものとなる。

また、光触媒性酸化物は、その酸化分解作用に基づく防汚、抗菌、防臭機能を有することが知られている。本発明による部材にあってもこの作用は維持されているものと思われる。このような光触媒の酸化分解作用は、表面層の最表面において、 0.1 mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する場合により好ましく発揮されるものと思われる。

さらに本発明による部材は、その付着した水滴の成長を有効に防止でき、また付着した水滴はわずかな力の作用で表面を転がり、容易に表面から脱離する。また、本発明による部材は、氷、雪についてもその表面に容易に付着させない。すなわち、本発明による部材は、水滴の成長防止、水滴付着防止、および氷雪付着防止作用を有する。

水滴成長防止作用を有する結果、例えば、本発明がガラス、鏡などに応用されることで、水滴が光りを散乱する程度まで成長することを有効に防止することができる。具体的には、ガラス、鏡、レンズ、プリズム等の曇りの防止や視界の確保に応用しうる。より具体的には、建造物用窓ガラス、乗物窓ガラス、乗物風防ガラス、車両用ミラー、道路鏡、洗面鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、保温ショーケースなどとして用いられる。このような作用は、表面層の最表面において、 $0.2 \mu\text{m}^2$ あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する場合により好ましく発揮されるものと思われる。

また、本発明による部材が、水滴付着防止および氷雪付着防止作用を有することから、本発明による部材は、熱交換器のアルミフィンにおけるフィン間への水

滴付着による効率の低下の防止、硝子表面への（塩）水付着による浴面絶縁性の低下の防止、浴槽エプロン部への水滴の付着による意匠性低下の防止、屋根における積氷雪の防止、氷柱形成の防止、アンテナへの積氷雪の防止、通信障害の防止、送電線への積氷雪の防止、円錐放電の防止の用途に応用できる。より具体的には、熱交換器用のフィン、硝子、浴槽、洗面カウンター、キッチンカウンター、屋根材、屋根樋、アンテナ、送電線などとして用いることができる。本発明の好ましい態様によれば、このような水滴付着防止および冰雪付着防止の作用は、表面層の最表面において、 1 mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する場合により好ましく発揮されるものと思われる。

さらに本発明の好ましい態様によれば、表面層に、Ag、Cu、Znのような金属を添加することが好ましい。このような金属が添加された表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができ、よって防汚性をより向上させることができる。

また別の本発明の好ましい態様によれば、表面層に、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。このような金属が添加された表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

第一の態様による防汚性部材の製造およびそのための組成物

本発明の第一の態様による部材は、基本的には、基材の表面に、表面層を形成するための組成物を塗布し、表面層を形成して製造することができる。

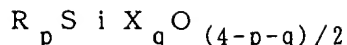
本発明の好ましい態様によれば、このような製造のための組成物は、

(a) シリコン樹脂皮膜を形成可能なシリコン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜を形成可能なシリカ皮膜前駆体と、

(b) 前記(a)の皮膜前駆体中に分散された光触媒性酸化物と、そして

(c) 前記(a)の皮膜前駆体中に分散された撥水性フッ素樹脂とを含んでなる。

ここで、シリコン樹脂皮膜前駆体の好ましい例としては、平均組成式

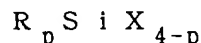


(式中、Rは、前記式(I)で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

pは $0 < p < 2$ を、qは $0 < q < 4$ をそれぞれ満足する数である)で表されるシロキサンが挙げられる。

また、シリコーン樹脂皮膜前駆体の別の好ましい例としては、一般式



(式中、Rは、前記式(I)で定義したものと同義であり、

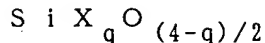
Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

pは1または2である)で表される加水分解性シラン誘導体が挙げられる。

さらに、この加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリプロポキシシラン、n-プロピルトリブトキシシラン、γ-グリコキシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

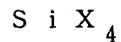
また、上記したシロキサンとしては、上記の加水分解性シラン誘導体の部分加水分解および脱水縮重合、または上記加水分解性シラン誘導体の部分加水分解物と、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等の部分加水分解物との脱水縮重合により調製したものを利用することができる。

また、シリカ皮膜前駆体の好ましい例としては、平均組成式



(式中、Xはアルコキシ基またはハロゲン原子であり、qは $0 < q < 4$ を満足する数である)で表されるシリケートが挙げられる。

また、シリカ皮膜前駆体の別の好ましい例としては、一般式



(式中、Rは、前記式(I)で定義したものと同義であり、

Xはアルコキシ基またはハロゲン原子である)で表される四官能加水分解性シラン誘導体が挙げられる。

さらに、上記四官能加水分解性シラン誘導体の好ましい具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、ジエトキシジメトキシシラン等があげられる。

また、上記シリケートの好ましい具体例としては、上記四官能加水分解性シラン誘導体の部分加水分解および脱水縮重合などが挙げられる。

表面層を形成するための組成物は、好ましくは上記(a)、(b)および(c)を溶剤に溶解または分散してなる。好ましい溶剤としては、水、エタノール、プロパノール等が挙げられる。

また、この表面層を形成するための組成物は、さらに添加剤を含むことができ、例えば塩酸、硝酸、酢酸、マレイン酸等のシリコーンの前駆体の加水分解を促進する触媒；トリブチルアミン、ヘキシルアミンなどの塩基性化合物類、アルミニウムトリイソプロポキシド、テトライソプロピルチタネートなどの酸性化合物類等のシリコーンの前駆体を硬化させる触媒；シランカップリング剤等のコーティング液の分散性を向上させる界面活性剤；ジアセトンアルコール、セロソルブ等のレベリング剤、ジメチルエーテル等の噴霧剤などを含んでいてもよい。

この組成物を用いた本発明の第一の態様による部材は、基材上に上記組成物を塗布し、そしてこの基材を、組成物中のシリコーン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜前駆体をシリコーン皮膜またはシリカ皮膜とする反応に付することによって製造される。

基材への上記組成物の塗布方法としては、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンのコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り、スポンジ塗り等の方法が好適に利用できる。

また、シリコーン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜前駆体をシリコーン皮膜またはシリカ皮膜とする反応は、利用される前駆体の性質を勘案して適宜決定されてよいが、例えば加熱処理、室温放置、紫外線照射、湿潤処理等により前駆体を重合させて行うことができる。本発明による方法において有利な点は、この反応の選択によって、比較的低い反応条件下において部材の製造が可能な点である。具体的には、例えば室温で放置するだけで製造が可能であり、また紫外線照射による場合もほぼ室温で製造することが可能である。

さらに、上記組成物が提供されたことによって、本発明によれば、防汚性を付与したい表面に上記組成物を塗布し、組成物中のシリコーン樹脂皮膜前駆体またはシリカ皮膜前駆体をシリコーン皮膜またはシリカ皮膜とする反応に付することを含んでなる、所望の表面に防汚性を付与する方法が提供される。

本発明の第二の態様による防汚性部材

本発明の第二の態様による部材は、基材上に、疎水性樹脂と光触媒性酸化物とを含んでなる表面層が設けられてなる。そして、この表面層の最表面に前記疎水性樹脂と前記光触媒性酸化物とが微視的に分散しかつ露出して存在してなる。

本発明の第二の態様による部材は、本発明の第一の態様による部材と同様に、疎水性部分と、光触媒によって惹起された親水性部分とをその最表面に併せ持つ結果、部材表面には、親水性の付着物および疎水性の付着物いずれもが付着できず、また付着してもその付着は不安定であり、容易にその付着物は脱離し、部材表面は清浄な状態に維持される。よって、本発明の第二の態様による部材も本発明の第一の部材と基本的に同様の用途に用いることができる。

また、本発明の好ましい態様によれば、本発明の表面層は、無機酸化物をさらに含んでなることができる。この無機酸化物は、表面層の最表面に、疎水性樹脂と光触媒性酸化物とともに、微視的に分散しかつ露出して存在してなる。そしてさらに、光触媒性酸化物の光励起に応じて生じたその光触媒作用により、無機酸

化物は親水化される。すなわち、表面層において、光触媒による親水性部分を無機酸化物がさらに提供することになる。

本発明の第二の態様の好ましい第一の具体例は、図 3 に示されるものである。この図に示される部材 2 1 は、基材 2 2 上に表面層 2 3 が形成されてなり、表面層 2 3 は、疎水性樹脂層 2 4 と、この層 2 4 中に分散された光触媒性酸化物 2 5 とを含んでなる。そして、この光触媒性酸化物 2 5 は、層 2 4 の最表面に露出して存在してなる。この図に示される態様において、光触媒性酸化物は粒子形状のものとして提供される。

また、この図 3 に示される態様において、表面層 2 3 は無機酸化物を含むことができ、その態様は図 4 に示されるとおりである。この図の態様において、疎水性樹脂層 2 4 中に、光触媒性酸化物 2 5 とともに粒子形状の無機酸化物 2 6 が分散されてなる。そして、この無機酸化物 2 6 もまた、層 2 3 の最表面に露出して存在してなる。

さらに本発明の第二の態様の好ましい第二の具体例は、図 5 に示されるものである。この図に示される部材 2 1 は、光触媒性酸化物からなる層 2 4 と、その上に形成された疎水性樹脂からなる層 2 8 とから構成される。ここで、疎水性樹脂からなる層 2 8 は、層 2 4 上に部分的に積層されてなる。その結果、表面層 2 3 の最表面には疎水性樹脂と光触媒性酸化物とが微視的に分散しかつ露出して存在することとなる。

さらに、この図 5 の態様において、光触媒性酸化物からなる層 2 4 は、無機酸化物を含むことができ、その態様を図 6 に示されるとおりである。この図の態様において、光触媒性無機酸化物からなる層中に粒子形状の無機酸化物 2 9 が分散されてなる。そして、この無機酸化物 2 9 もまた、層 2 3 の最表面に露出して存在してなることとなる。

本態様において、光触媒性酸化物は上記のものを用いることができる。また、

照射される光の光源およびその照度についても上記本発明の第一の態様において説明したものと実質的に同一とされてよい。

本発明の第二の態様において、疎水性樹脂とは、フッ素系樹脂、アクリル系樹

脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ビニル系樹脂、PET、およびシリコーン樹脂、例えばアクリルシリコーン、ゴムなどが挙げられる。

本発明の好ましい態様によれば、耐光性の観点からフッ素系樹脂の利用が好ましい。好ましいフッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテル-フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル-フルオロオレフィンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、クロロトリフルオロエチレン-ビニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンウレタン架橋体、テトラフルオロエチレンエポキシ架橋体、テトラフルオロエチレンアクリル架橋体、テトラフルオロエチレンメラミン架橋体等フルオロ基を含有するポリマーが挙げられる。

また、本発明の別の好ましい態様によれば、疎水性樹脂としてシリコーン樹脂を利用することも可能である。シリコーン樹脂の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリイソプロボキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリイソプロボキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブ

ROMシラン、n-プロピルトリイソプロボキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブROMシラン、n-ヘキシルトリイソプロボキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリクロ

ルシラン、*n*-デシルトリブロムシラン、*n*-デシルトリイソプロボキシシラン、*n*-デシルトリ ϵ -ブトキシシラン、*n*-オクタトリメトキシシラン、*n*-オクタトリエトキシシラン、*n*-オクタトリクロルシラン、*n*-オクタトリブロムシラン、*n*-オクタトリイソプロボキシシラン、*n*-オクタトリ ϵ -ブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリイソプロボキシシラン、フェニル ϵ -ブトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリ ϵ -ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロボキシシラン、トリフルオロプロピルトリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 γ -グ

リシドキシプロピルトリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロボキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリ ϵ -ブトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン

、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリート
プトキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メル
カプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシ
シラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピル
トリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリートプトキシシラン、
 β -（３、４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（３
、４-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシランの加水分解、脱水縮
重合物が挙げられる。なお、これらシリコーン樹脂は、本発明の第一の態様にお
いて親水性部分を与える材料とされている。本発明の第一の態様においては光触
媒性酸化物の光触媒作用によって親水化する。この本発明の第二の態様において
も光触媒性酸化物の近傍に存在するシリコーン樹脂は親水化されるものと思われ
る。しかし、この本発明の第二の態様にあつては、シリコーン樹脂が本質的に疎
水性樹脂として機能する程度に、光触媒性酸化物に対して大量に存在させる。よ
って、本発明の第一の態様と第二の態様において矛盾は生じない。

本発明においてこの疎水性樹脂の疎水性の程度は、本発明の効果が発揮される
範囲において適宜決定されてよいが、その程度は例えば水との接触角において 6
0 度以上の範囲のものが好ましく、より好ましくは 120 度以上のものである。

また、本態様において添加されることが好ましい無機酸化物は、光触媒性酸化
物の光触媒作用によって親水化するものであれば特に限定されないが、例えばシ
リカ、アルミナ、水ガラス、シリケート、アルミノシリケート、ジルコニア、セ
リア、酸化スズ、カルシア、マグネシア、無定型チタニア等の金属酸化物があげ
られる。特にシリカまたはアルミナが、暗所での親水性部分における親水維持性
の観点から好ましい。

また、基材についても特に限定されず、本発明の第一の態様の場合と同様に部
材の用途を勘案して適宜決定されてよく、またその具体例は本発明の第一の態様
と同様のものが挙げられる。

本態様による表面層中の光触媒性酸化物の量は特に限定されないが、例えば表
面層中において 10～80 重量％程度の量存在するのが好ましく、より好ましく

は20～50重量%程度である。

本発明の好ましい態様によれば、表面層の膜厚は表面層の組成および用途などを勘案して適宜決定されてよく、好ましい範囲も本発明の第一の態様による場合と同一であってよい。

さらに、図に示される態様のように、光触媒性酸化物は粒子形状のものとして利用されてよい。それらの粒子径（結晶子径）は適宜決定されてよいが、1nm～100nm程度の大きさが好ましく、より好ましくは5nm～20nm程度である。

また、無機酸化物が粒子形状のものとして利用される場合にあっては、それらの粒子径は適宜決定されてよいが、1nm～1μm程度の大きさが好ましく、より好ましくは5nm～100nm程度である。

また、図に示される具体例における、好ましい条件を示せば次の通りである。

まず、図3の態様にあつて、疎水性樹脂層24の厚さは好ましくは10nm～10μm程度あり、より好ましくは100nm～1μm程度である。この層24中の光触媒性酸化物粒子の存在量は好ましくは10～80重量%程度あり、より

好ましくは20～50重量%程度である。また、図4の態様にあつては、光触媒性酸化物粒子の存在量は好ましくは1～80重量%程度あり、より好ましくは20～50重量%程度であり、無機酸化物粒子の存在量は好ましくは1～70重量%程度あり、より好ましくは5～55重量%程度である。

さらに、図5の態様にあつて、光触媒性酸化物層27の厚さは好ましくは10nm～1μm程度あり、より好ましくは50nm～400nm程度である。また、その上に存在する疎水性樹脂層の厚さは好ましくは1nm～100nm程度あり、より好ましくは5～50nm程度である。さらに、図6の態様にあつて、光触媒性酸化物粒子の存在量は好ましくは10～99重量%程度あり、より好ましくは50～99重量%程度であり、無機酸化物粒子の存在量は好ましくは50～90重量%程度あり、より好ましくは5～50重量%程度である。

本発明の第二の態様による部材も、上記の通り、基本的に本発明の第一の態様による部材と同様の用途に用いることができる。また、疎水性部分と、親水性部

分の存在の存在の程度も、本発明の第一の態様の場合と同様にその用途を勘案して適宜決定されてよく、また、その程度と用途の具体例についても本発明の第一の態様の場合と同様であってよい。

すなわち、表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 100\text{ nm}^2$ あたり疎水性部分と、親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する部材は、生体高分子が付着しにくい性質を有する。よって、このような部材は、抗血栓性材料、抗蛋白質付着性材料、脂質付着防止性材料等への応用が可能であり、より具体的にはコンタクトレンズ、導尿カテーテルや経皮デバイス、各種人口臓器、血液バッグ、採尿バック、肺ドレナージ、それらの接続チューブ等のディスプレイザブルな医療器具などとして用いられる。

また、表面層の最表面において、 $10\text{ nm}^2 \sim 1\text{ }\mu\text{ m}^2$ あたり疎水性部分と、親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する部材は、生物が付着しにくい性質を

有する。よって、このような部材は、船底材料、外壁材料、浴室材料、浴槽材料、観賞用水槽材料、循環水等を利用した施設（例えば、公園の人工滝）において循環水と接触する表面材料（例えば、意匠タイル）などとして用いられる。

さらに、表面層の最表面において、 1 mm^2 あたり疎水性部分と、親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する部材は、大気中の浮遊煤煙に由来する汚れが付着しにくい、または一旦付着した前記汚れが容易に除去される性質を有する。よって、屋外用建材、太陽電池カバー、太陽熱温水器の集熱装置用カバー、高欄、トンネル内壁、防音壁、遮音壁、ガードフェンス、道路用化粧板等の道路用構造物、ブラインド、硝子、ホイール、自動車等乗物の筐体部として用いられる。

本態様による部材は、本発明の第一の態様の場合と同様に、それが防汚活性を有する限り、その表面層の水との接触角は基本的には限定されないが、一般には $10 \sim 120$ 度程度の範囲の見かけの水との接触角を有するものとなる。

また、光触媒性酸化物は、その酸化分解作用に基づく防汚、抗菌、防臭機能を有することが知られている。本発明による部材にあってもこの作用は維持されているものと思われる。このような光触媒の酸化分解作用は、表面層の最表面において、 0.1 mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記

シリコーンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する場合により好ましく発揮されるものと思われる。

さらに本発明による部材は、その付着した水滴の成長を有効に防止でき、また付着した水滴はわずかな力の作用で表面を転がり、容易に表面から脱離する。また、本発明による部材は、氷、雪についてもその表面に容易に付着させない。すなわち、本発明による部材は、水滴の成長防止、水滴付着防止、および氷雪付着防止作用を有する。

水滴成長防止作用を有する結果、例えば、本発明がガラス、鏡などに応用されることで、水滴が光りを散乱する程度まで成長することを有効に防止することが

できる。より具体的には、ガラス、鏡、レンズ、プリズム等の曇りの防止や視界の確保に応用しうる。より具体的には、建造物用窓ガラス、乗物窓ガラス、乗物風防ガラス、車両用ミラー、道路鏡、洗面鏡、計器盤カバー、眼鏡レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、保温ショーケースとして用いられる。このような作用は、表面層の最表面において、 $0.2 \mu\text{m}^2$ あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコーンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する場合により好ましく発揮されるものと思われる。

また、本発明による部材が、水滴付着防止および氷雪付着防止作用を有することから、本発明による部材は、熱交換器のアルミフィンにおけるフィン間への水滴付着による効率の低下の防止、硝子表面への（塩）水付着による浴面絶縁性の低下の防止、浴槽エプロン部への水滴の付着による意匠性低下の防止、屋根における積氷雪の防止、氷柱形成の防止、アンテナへの積氷雪の防止、通信障害の防止、送電線への積氷雪の防止、円錐放電の防止の用途に応用できる。より具体的には、熱交換器用のフィン、硝子、浴槽、洗面カウンター、キッチンカウンター、屋根材、屋根樋、アンテナ、送電線などとして用いることができる。本発明の好ましい態様によれば、このような水滴付着防止および氷雪付着防止の作用は、表面層の最表面において、 1mm^2 あたり前記撥水性フッ素樹脂に由来する疎水性部分と、前記シリコーンまたはシリカに由来する親水性部分とが少なくとも一カ所づつ存在する場合により好ましく発揮されるものと思われる。

さらに本発明の第二の態様においても、本発明の第一の態様の場合と同様に、表面層に、Ag、Cu、Znのような金属を添加することが好ましい。このような金属が添加された表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができ、よって防汚性をより向上させることができる。また表面層に、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Osのような白金族金属を添加することができる。このような金属が添加された表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、有機物汚れの分解性、有害気体や悪臭の分解性を向上させることができる。

第二の態様による防汚性部材の製造

本発明の第二の態様による部材は、好ましくは次のように製造することができる。

まず、図3または4に示されるような構成の部材は、光触媒性酸化物、さらには無機酸化物を分散して含んでなる疎水性樹脂からなる層で基材を被覆することによって製造することができる。より具体的には、疎水性樹脂をこれを溶解する溶剤に溶解し、これに光触媒性酸化物、さらには無機酸化物を分散させ塗工液を調製し、これを基材上に塗布する。その後、溶媒を蒸発させ乾燥させて樹脂層とすることで、基材上に表面層を形成することができる。

光触媒性酸化物および無機酸化物は、基本的に塗工液中のこれらの濃度に基本的に比例して表面層の最表面に露出して存在することになる。しかし、場合によって塗工液中のそれら濃度を上げて表面に露出しにくい場合がある。そのような場合は、樹脂層を形成した後、形成された層の表面を除くことで、内部の光触媒性酸化物および無機酸化物を表面に所望量露出させることができる。

図3および4に示されるような構成の部材は、また、次のように製造することができる。すなわち、まず、基材上に疎水性樹脂層を形成可能な疎水性樹脂前駆体組成物を塗布する。この前駆体組成物の例としては、疎水性樹脂をこれを溶解する溶剤に溶解した溶液が上げられる。一方で、無機酸化物および前記光触媒性酸化物の表面を疎水化剤で疎水化しておく。疎水化剤の具体例としては、例えばシランカップリング剤が挙げられる。この疎水化された光触媒性酸化物および無機酸化物を基材上に形成されている疎水性樹脂前駆体組成物の塗膜層上に塗布す

る。光触媒性酸化物および無機酸化物はその表面が疎水化されていることから、容易に疎水性樹脂の塗膜層になじみ、表面に均質に存在できる。その後、疎水化

剤を光触媒性酸化物および光触媒性酸化物の表面から除去する。この除去作業は疎水化剤の種類によって適宜決定されてよいが、例えばシランカップリング剤は、紫外線照射またはエッチング処理によって容易に除去できる。その後、前駆体組成物を硬化あるいは乾燥させることを内容とする疎水性樹脂層とする反応に付すことにより、図に示されるような部材を得ることができる。

また、図5および6に示されるような構造の部材は、例えば、基材表面に、光触媒性酸化物、場合によってさらに無機酸化物を含む層を形成し、その上に疎水性樹脂層を形成可能な疎水性樹脂前駆体組成物を部分的に適用して被覆層を形成し、被覆層を疎水性樹脂層とする反応に付すことによって製造することができる。より具体的には、光触媒性酸化物粒子を場合によってバインダーとともに含んでなる組成物を用意し、これを基材上に塗布する。光触媒性酸化物粒子間をバインダーで結合する反応に付して、光触媒性酸化物からなる層を形成する。さらに、この層上に、前駆体組成物が疎水性樹脂を溶解した溶液を部分的に適用する。この部分的に適用する手段として、例えば前駆体組成物を特定のパターンを有する孔開きスリットを介して適用することが上げられる。その後、この前駆体組成物を疎水性樹脂層とする反応に付すことで、部材を得ることができる。

図5および6に示されるような構造の部材は、また、次のように製造することも可能である。すなわち、まず、基材表面に、光触媒性酸化物、場合によってさらに無機酸化物を含む層を上記と同様にして形成する。その上を光分解性の疎水性物質と疎水性樹脂とを含んでなる組成物を適用して被覆層を形成し、光照射によりこの光分解性の疎水性物質を分解除去し、そして被覆層を疎水性樹脂層とする反応に付すことによって製造することができる。

図5および6に示されるような構造の部材は、また、次のように製造することも可能である。すなわち、まず、基材表面に、光触媒性酸化物、場合によってさらに無機酸化物を含む層を上記と同様にして形成する。さらにその上を特定溶剤

に対して溶解性を有する疎水性物質と疎水性樹脂とを含んでなる組成物を適用して被覆層を形成し、皮膜層の表面に前記特定溶剤を接触させ、疎水性物質を除去して被覆層を疎水性樹脂層とすることによって製造することができる。特定溶剤に対して溶解性を有する疎水性物質は公知であり、例えば疎水性物質とそれを溶解可能な特定溶剤の組み合わせとしてはポリエチレン、ポリスチレンと、石油類；ポリアセタール、ポリアミドと、強アルカリ；ポリアセタール、ABS、アクリルと、強酸、低密度ポリエチレン、ポリフェニルオキサイド、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ塩化ビニルとクロロ化合物系溶剤；ポリアセタール、ABS、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルと、アミン化合物；アクリル、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ塩化ビニルと、ケトン、エステル、エーテル；ABS、アクリル、ポリフェニルオキサイド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルと、芳香酸化合物系溶剤などが挙げられる。

[実施例]

実施例 1

アナターゼ型酸化チタンゾル（日産化学、TA-15、硝酸解膠型、 $\text{pH} = 1$ ）と、シリカゾル（日本合成ゴム、グラスカA液、 $\text{pH} = 4$ ）と、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカB液）と、そしてエタノールとを混合し、2～3分攪拌してコーティング液を得た。このコーティング液をスプレーコーティング法にて、 $5 \times 10 \text{ cm}$ 角の施釉タイル基材（東陶機器、AB02E11）上に塗布し、 200°C で15分熱処理して、アナターゼ型酸化チタン粒子11重量部、シリカ6重量部、シリコーン5重量部（いずれも仕込量基準）からなる表面層を形成し、防汚活性を有する部材を得た。これを試料1とした。

試料1の水との接触角は 85° であった。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、マイクロシリンジから水滴を滴下し

た後30秒後の水との接触角で評価した。

次いで、試料1の表面に、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて、 0.3 mW/cm^2 の紫外線照度で1日照射した。その結果得られた部材を、試料2とした。試料2の水との接触角は 0° まで親水化

された。

次に、試料 1 の表面をラマン分光分析した。また、試料 1 に水銀灯を 22.8 mW/cm^2 の紫外線照度で 2 時間照射して得た部材を試料 3 とし、この試料 3 の表面についてもラマン分光分析した。その結果、試料 1 の表面で認められたメチル基のピークが試料 3 では認められず、代わりに水酸基のブロードなピークが認められた。

以上のことから、光触媒であるアナターゼ型酸化チタンの光励起に応じて被膜の表面のシリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基は、光触媒作用により水酸基に置換されること、および親水化されることが推測された。

実施例 2

アナターゼ型酸化チタンゾル（日産化学、TA-15）と、シリカゾル（日本合成ゴム、グラスカ A 液）と、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカ B 液）とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子（ダイキン工業、ルブロン L-5）とエタノールを混合し、2～3 分攪拌して得たコーティング液を、スプレーコーティング法（スプレー径：直径 0.5 mm）にて、 $5 \times 10 \text{ cm}$ 角の施釉タイル基材（東陶機器、AB02E11）上に塗布し、 200°C で 15 分熱処理して、アナターゼ型酸化チタン粒子 33 重量部、ポリテトラフルオロエチレン粒子 66 重量部、シリカ 6 重量部、シリコーン 5 重量部（いずれも仕込量基準）からなる表面層を形成した試料 4 を得た。この試料 4 の水との接触角は 110° であった。

次いで試料 4 の表面に、紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて 0.3 mW/cm^2 の紫外線照度で 1 日照射し、得られた部材を試料 5 とした。試料 5 の水との接触角は 97.4° であり、照射前よりやや低下した。シリコン分子中のケイ素原子に結合した有機基は、光触媒作用により水酸基に置換され、親水化されると予測されることから、この親水化により水との接触角が若干減少したと考えられる。すなわち、試料 5 の表面は、光触媒作用により水酸基に置換され、親水化されたシリコンが外気に露出した親水性を呈する部分と、撥水性フッ素樹脂が外気に露出した撥水性を呈する部分の双

方が微視的に分散された構造となっていると考えられる。

実施例 3

実施例 2 で得られた試料 5 を屋外に設置して、堆積物や汚染物に対する表面の清浄維持性を調べた。比較のための施釉タイル板を同様に屋外に設置した。

堆積物や汚染物に対する表面の清浄維持性は、建物の屋上の屋根付き部分の下に図 2 に示されるように試料を設置し、4 か月暴露することにより行った。

その結果、施釉タイル板では多少の汚れが観察されたのに対し、試料 5 では汚れは観察されなかった。

また、4 か月暴露前後の部材表面の色差の変化で調べた。ここで色差は色差計（東京電色）を用い、日本工業規格（J I S）H 0 2 0 1 に従い、 ΔE^* 表示を用いて調べた。その結果、施釉タイル板では暴露前後の色差の変化は 2 であったのに対し、試料 5 では 0.5 と小さかった。

実施例 4

光触媒性チタニア粒子（石原産業、S T - 4 1）に、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンを気相接触させて、粒子表面に塗布したものを 5 g、大日本インキ化学工業のボンコート（酢酸ビニル-アクリルコポリマー 0.6 g）と水 25 ml をバイントシェーカーで混合し、アルミニウム基板に塗布した。このとき樹脂分とチタニアの比率は容積比で 1 とした。上記塗装物を

120℃で硬化させて試料 19 を得た。

この試料 19 について水との接触角を測定したところ、70°であった。

また、この試料表面を、pH 10 の水酸化ナトリウム水溶液で処理し、更に希塩酸で処理し、その後太陽光を光照射して試料 20 を得た。

試料 20 について水との接触角を測定したところ、56°まで低下した。

この試料 20 の表面にメチレンブルー水溶液を塗布して、同様に太陽光で照射したところ、1 日で色素が退色し、光触媒分解による防汚効果を確認できた。

実施例 5

アナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業、S T S - 1 1.）と、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）粒子（ダイキン工業、D - 1）と蒸留水を混合し、3

0分攪拌して得たコーティング液を、スプレーコーティング法にて10cm角のソーダライムガラス基材上に塗布し、380℃で3分熱処理して、アナターゼ型酸化チタン粒子4重量部、ポリテトラフルオロエチレン粒子6重量部からなる表面層を形成した。次に、このガラス板の裏面に真空蒸着によりアルミニウムの反射コーティングを形成して鏡試料11を得た。

試料11の表面観察により、光触媒性酸化物粒子が外気と接するように露出した親水性を呈する部分と、撥水性フッ素樹脂が外気と接するように露出した撥水性を呈する部分の双方が表面に微視的に分散された構造を有する表面層が形成されていることが確認された。

次に、試料11の表面の水との接触角を測定した。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X150）を用い、滴下後30秒後の水との接触角で評価した。その結果、水との接触角は120°であり90°以上の値となった。また、試料11を傾けると水滴は転がりながら落下した。

次に、試料11に紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用いて試料の表面に0.5mW/cm²の紫外線照度で約1日間紫外線

を照射して試料12を得た。試料12について水との接触角を測定した。その結果、水との接触角は110°であった。また、試料12を傾けると水滴は転がりながら落下した。

実施例 6

アナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業、STS-11）と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子（ダイキン工業、D-1）と蒸留水を混合し、30分攪拌して得たコーティング液を、スプレーコーティング法にて、スレート基材上に塗布し、380℃で3分熱処理して、アナターゼ型酸化チタン粒子4重量部、ポリテトラフルオロエチレン粒子6重量部からなる表面層を形成して試料21を得た。

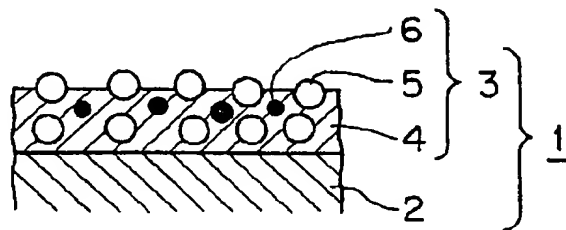
試料21の表面観察により、光触媒性酸化物粒子が外気と接するように露出した親水性を呈する部分と、撥水性フッ素樹脂が外気と接するように露出した撥水性を呈する部分の双方が表面に微視的に分散された構造を有する表面層が形成さ

れていることが確認された。

次に、試料 2 1 の表面の水との接触角を測定した。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、CA-X 1 5 0）を用い、滴下後 3 0 秒後の水との接触角で評価した。その結果、水との接触角は 120° であり、 90° 以上の値となった。また、試料 2 1 を傾けると水滴は転がりながら落下した。

次に、試料 2 1 に紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（B L B）蛍光灯）を用いて試料の表面に $0.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の紫外線照度で約 1 日間紫外線を照射して試料 2 2 を得た。試料 2 2 について水との接触角を測定した。その結果、水との接触角は 110° であった。また、試料 3 2 を傾けると水滴は転がりながら落下した。

【図 1】



F I G. 1

【 図 2 】

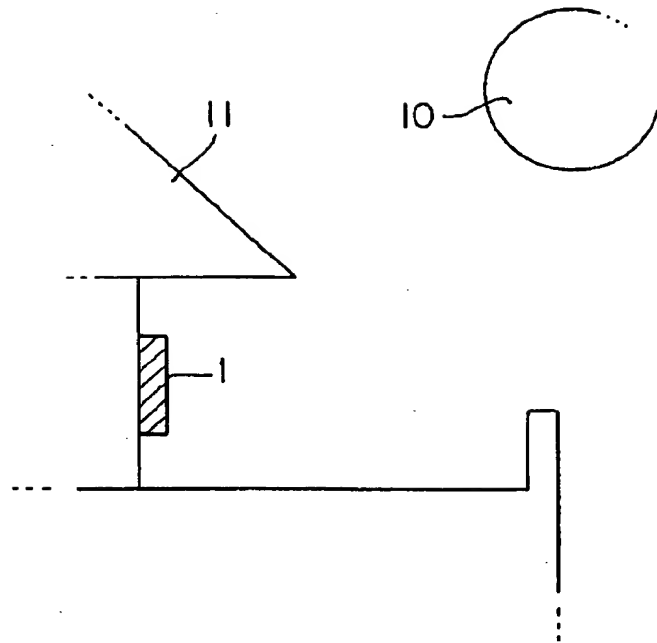


FIG. 2

【 図 3 】

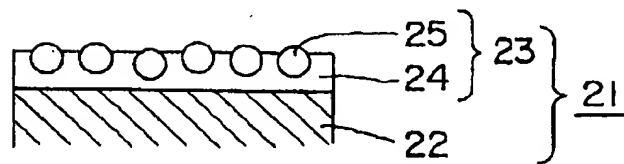


FIG. 3

【 図 4 】

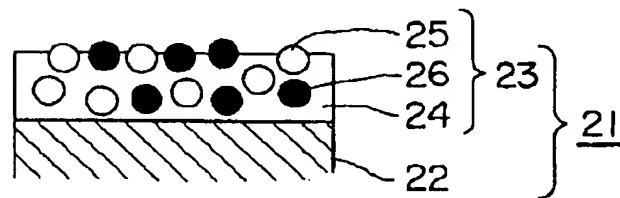


FIG. 4

【図 5】

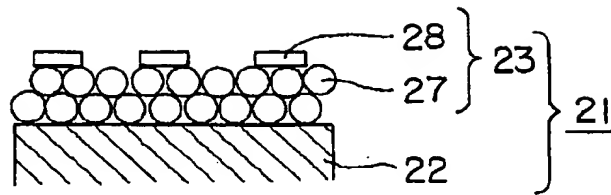


FIG. 5

【図 6】

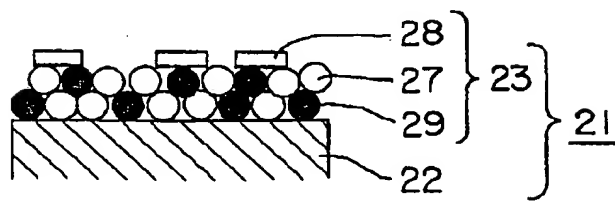


FIG. 6

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 97/01872	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁴ C 09 K 3/00, 3/18, C 09 D 1/00, 5/14, 5/16, 127/12, 183/04, B 05 D 5/00, A 61 L 27/00			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁴ C 09 K 3/00, 3/18, C 09 D 1/00, 5/14, 5/16, 127/12, 183/04, B 05 D 5/00, A 61 L 27/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名、及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P, 8-134437, A (積水化学工業株式会社), 28. 5月, 1996 (28. 05. 96) (ファミリーなし)	1-70	
A	J P, 8-34973, A (日産自動車株式会社), 6. 2月, 1996 (06. 02. 96) (ファミリーなし)	1-70	
A	J P, 8-3544, A (日本電信電話株式会社), 9. 1月, 1996 (09. 01. 96) (ファミリーなし)	1-70	
A	J P, 8-134881, A (東レ株式会社), 28. 5月, 1996 (28. 05. 96) (ファミリーなし)	1-70	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 21. 08. 97		国際調査報告の発送日 02.09.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番8号		特許庁審査官 (権限のある職員) 西川 和子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3444	

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 127/12

183/04

B 0 5 D 5/00

A 6 1 L 27/00

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, S D, SZ, UG), UA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, G B, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, N Z, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, S I, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 1 8 4 条の 1 0 第 1 項 (実用新案法第 4 8 条の 1 3 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。